CHICAGO NATURAL
HISTORY MUSEUM
JAN 6 1966

DORIANA

Supplemento agli

ANNALI DEL MUSEO CIVICO DI STORIA NATURALE "G. DORIA,,

GENOVA

Vol. III - N. 142 20 - I - 1964

RES LIGUSTICAE

CXXXV

MARIO GALLI

Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Genova
Direttore: Prof. E. Sanero

SUI COSTITUENTI MINORI DELL'ARGENTO DI LIBIOLA

In una nota precedente (GALLI 1959) avevo segnalato la presenza, nelle vecchie discariche della miniera di Libiola, di Argento nativo sotto forma di minutissime lamelle a contorno dendritico, ritrovamento interessante perchè unico per la formazione ofiolitica Appenninica. Dopo averne discusso la genesi (avevo indicato come probabile la presenza dell'argento nei solfuri, e che il suo ritrovamento allo stato nativo fosse da attribuire all'azione riducente del solfato ferroso) avevo posto in evidenza come non tutte le lamelle metalliche presentassero le stesse caratteristiche: infatti alcune di esse mostravano una maggiore lucentezza, un colore più decisamente tendente al bianco ed una maggiore elasticità; erano inoltre insolubili in HNO_3, anche a caldo. Purtroppo la scarsissima quantità di materiale a disposizione (le lamelle insolubili raggiungevano il peso di grammi 0,0001) e l'attrezzatura allora a mia disposizione consentirono per questa frazione solo alcuni saggi microchimici, che rivelarono la presenza di Iridio [1]. Questa determinazione veniva appoggiata dall'esame ai raggi X (naturalmente fu possibile eseguire solo spettri di polveri) che diedero risultati nettamente distinti per i due tipi di lamelle: la parte solubile in HNO_3 mostrò lo spettro caratteristico dell'argento, mentre dalla frazione insolubile si ottenne uno spettro le cui caratteristiche (valore di a_0 e distribuzione dell'intensità relativa delle righe) risultarono intermedie tra quelle dell'argento e quelle

(1) La composizione chimica media dell'argento di Libiola era stata così determinata:
Ag = 94,27%; Au = 1%; Fe = 3,77%; Cu = 0,22%; Ir = tracce. Somma = 99,26.

dell'iridio, in modo che concludevo la mia nota attribuendo le proprietà presentate dalle lamelle insolubili alla presenza di iridio - stimato presente nella quantità di circa il 5% - in soluzione solida nell'argento.

Ho ripreso ora in esame l'argento di Libiola, mediante indagini spettrografiche. Prima difficoltà è stata quella del reperimento del minerale: la miniera di Libiola è stata abbandonata da due anni, e negli ultimi tempi erano state asportate molte vecchie discariche, che venivano avviate alla macinazione ed alla successiva flottazione; inoltre numerose frane conseguenti all'abbandono dei lavori di manutenzione hanno praticamente reso inaccessibili le discariche più antiche, ove erano i blocchi che racchiudevano l'argento. Comunque, dopo laboriose ricerche, è stato possibile adunarne una piccola quantità (gr. 0,018), sufficiente per un esame: mi sono limitato, per l'esiguità del materiale a disposizione, ad un esame qualitativo, sufficiente del resto a confermare o meno le conclusioni del lavoro precedente. Sempre per la scarsità della sostanza non ho tentato la separazione tra la frazione solubile in HNO_3 e quella insolubile, che rappresenta solo 1/500 del peso totale, come visto nel lavoro precedente, preferendo sottoporre all'esame spettrografico tutto il materiale raccolto. Ho usato uno spettrografo a reticolo, di costruzione italiana [1], e l'esame spettrografico è stato preceduto da prove per la ricerca delle caratteristiche geometriche dell'elettrodo destinato a contenere la sostanza tali da risultare le più soddisfacenti, e ciò sperimentando con cariche di argento puro analoghe in peso e suddivisione a quelle del campione da esaminare; si sono cercate le condizioni di tempo, tensione ed intensità di scarica per cui si ottenesse il massimo annerimento delle righe ultime dei metalli del gruppo del platino, e ciò impiegando campioni R.U. prodotti da Johnson e Mattey.

Le condizioni ottimali, secondo le quali ho eseguito lo spettro, erano le seguenti: elettrodi di grafite pura con separazione di mm. 5; corrente continua con eccitazione anodica; tensione 95 V. ed intensità 7 Amp.; esposizione di 90''. Lo spettrografo era stato approntato in modo da avere il centro lastra a 3000 Å, il che ha consentito di registrare nell'unica esposizione tutto lo spettro compreso tra 2300 e 3700 Å, nel cui campo cadono le righe ultime dei metalli del gruppo del platino. Per la decifrazione dello spettrogramma mi sono riferito, come di consueto, alle righe del ferro che sono comparse nello spettro ottenuto (in

---

(1) Lo spettrografo del tipo B5 dell'Optica di Milano è stato acquistato con il contributo del Centro Nazionale di Cristallografia del C.N.R.

precedenza avevo eseguito ed identificato lo spettro del ferro puro, in modo da controllare la linearità della dispersione dello spettrografo e l'assenza di distorsioni nello spettro stesso); la misurazione delle righe da determinare è stata fatta partendo dalla più vicina riga del ferro. Per l'attribuzione delle singole righe ai vari elementi mi sono valso delle tabelle di GATTERER e JUNKES (1949), di quelle di GATTERER (1951), delle M.I.T. Wavelength Tables, e dei dati di AHRENS e TAYLOR (1961).

Esaminando la lastra sono state individuate, oltre le righe del ferro (presente, come ho detto prima, nell'argento di Libiola) le seguenti linee caratteristiche, che sono indicate nella tabella I in ordine di lunghezza decrescente e per cui è indicato l'elemento cui sono state attribuite.

Tabella I

λ Å	Elem.	λ Å	Elem.	λ Å	Elem.
3498,94	Ru	3280,68	Ag	3064,71	Pt
3492,95	Ni	3273,96	Cu	3042,64	Pt
3446,26	Ni	3262,33	Sn	2852,13	Mg
3436,74	Ru	3247,54	Cu	2843,77	Cr
3434,89	Rh	3242,70	Pd	2835,63	Cr
3421,24	Pd	3220,78	Ir	2802,69	Mg
3414,76	Ni	3191,18	Rh	2795,53	Mg
3404,58	Pd	3175,02	Sn	2678,75	Ru
3396,85	Rh	3133,32	Ir	2675,95	Au
3382,89	Ag	3092,72	Al	2427,95	Au
		3082,15	Al		

Delle righe elencate nella Tabella I solo quella di 2843,77 Å (attribuita al Cr) può essere interpretata come dubbia, per la sua interferenza con la riga di 2843,63 Å del ferro.

Come si vede dalla tabella, sono comparse tutte le righe dei metalli del gruppo del platino, escluso quelle dell'Osmio, e questo in accordo con la scarsità generale di questo metallo e con la sua debole sensitività (analoga a quella dell'iridio e pertanto 10 volte inferiore a quella di Ru, Rh, Pd e 2 volte inferiore a quella del Pt). Oltre alle righe dei metalli del gruppo del Pt (e naturalmente oltre quelle di Ag e Fe, queste ultime non riportate nella tabella) sono comparse le righe caratteristiche dei seguenti elementi: Cu, Au, Sn, Mg, Al, Cr, Ni. È da ricordare che la presenza di oro nella miniera di Libiola era nota da tempo: oltre ai ritrovamenti in notevoli quantità e che risalgono allo scorso secolo (ISSEL 1892), più recentemente MINGUZZI (1947) aveva determinato

in 0,3 p.p.m. la quantità di Au contenuto nella pirite di Libiola. Il rame, ovviamente presente, era stato determinato per via gravimetrica, come il ferro, nel corso del precedente lavoro.

Importante a mio avviso è il fatto che CAROBBI e PIERUCCINI (1941) nell'esame spettrografico rivolto a determinare i costituenti minori di alcune rocce sedimentarie del Passo delle Radici (Appennino Toscano) abbiano determinato in esse la presenza di Pt e di Ir, la cui origine i due Autori hanno attribuito, in aderenza al carattere siderofilo dei due elementi, al disfacimento di rocce basiche, il che concorda con il loro comportamento geochimico. Sappiamo, in base soprattutto al fondamentale lavoro di GOLDSCHMIDT e PETERS (1932) sulla geochimica degli elementi del gruppo del platino, che i primi elementi di ciascuno dei due sottogruppi in cui essi sono divisi (Rutenio-Rodio-Palladio ed Osmio-Iridio-Platino) e cioè Rutenio ed Osmio sono quelli il cui comportamento è meno noto, date le maggiori difficoltà della loro determinazione per via spettrografica a causa della grande volatilità dei loro ossidi. La abbondanza relativa degli elementi del gruppo del platino segue le leggi di ODDO e di HARKINS, analogamente a quanto accade per i lantanidi (RANKAMA e SAHAMA 1950); essi, d'accordo con il loro comportamento siderofilo che prevale su quello calcofilo che pure presentano, sono costantemente presenti nelle meteoriti metalliche, mentre sono estremamente rari nelle meteoriti litoidi, tanto che NODDACK e NODDACK (1930, 1931 a) ritengono che molte determinazioni dei metalli di questo gruppo nella fase silicata delle meteoriti siano dovute a contaminazioni da parte della frazione metallica. Insieme alla riluttanza a combinarsi con altri elementi, il loro alto punto di fusione fa sì che il loro preferenziale adunamento avvenga nelle prime frazioni separatesi durante la solidificazione dei magmi, e d'accordo con ciò sono presenti nel ferro nativo dei basalti di Uivfaq (Groenlandia) ed in genere in tutte le rocce basiche ricche in magnesio e ferro ferroso, ed in particolar modo in quelle ricche in nichelio ed in cromo. È per questo che le rocce peridotitiche, o quelle che da esse derivano, sovente contengono sensibili quantità di metalli del gruppo del Pt - e spesso, come è stato posto in evidenza da CAROBBI e PIERUCCINI (1941) essi sono concentrati nella cromite - e del resto non si conoscono depositi primari di Pt e di metalli del suo gruppo in rocce che siano più acide dei gabbri. Ma dato il loro carattere più o meno sensibilmente calcofilo, essi sono presenti nelle meteoriti anche nella fase solforata, e da una mescolanza di solfuri di origine magmatica e di

svariatissima provenienza NODDACK e NODDACK (1931 b) hanno determinato la presenza di tutti i metalli del gruppo del Pt.

Rutenio, Palladio e Platino sono i soli membri di questo gruppo che diano solfuri noti (Laurite, Cooperite e Braggite) ma piccole quantità di metalli del gruppo del platino sono presenti, come ho detto, nei solfuri di origine magmatica, ed in particolare più abbondantemente nella Pirrotina e nella Pentlandite: secondo SCHNEIDERHÖHN e MORITZ (1939) che hanno studiato i solfuri delle pirosseniti del Transvaal, è probabile che essi vi occupino spazi vuoti del reticolo. In accordo con questo, i più importanti giacimenti dei metalli del gruppo del platino (Urali, Colombia ecc.) sono associati a rocce basiche, e così quelli del complesso del Bushveldt nel Sudafrica, legati a rocce gabbriche ed ove secondo SCHNEIDERHÖHN e MORITZ (1939) sono presenti nei solfuri e non nei silicati; del resto oggi ha assunto grande importanza la separazione dei metalli del gruppo del Pt dai giacimenti a solfuri, tanto che il notissimo giacimento canadese del Sudbury ne è una delle principali fonti.

Riguardo alla presenza contemporanea dei metalli preziosi determinati per Libiola, se confrontiamo tra loro i raggi atomici (riferiti alla coordinazione 12) espressi in Å, abbiamo:
Ru = 1,32; Rh = 1,34; Ir = 1,35; Pd = 1,37; Pt = 1,38; Ag = 1,44; Au = 1,44 per cui appare chiara la possibilità di soluzioni solide tra di loro; le differenze poi tra i loro raggi atomici e quelli del Fe (1,27 Å), Ni (1,24 Å) e Cu (1,28 Å) permettono (GOLDSCHMIDT 1954) reciproca solubilità ad alte temperature, ed inoltre sappiamo che il Pt^{2+} può sostituire il Fe^{2+}, che Rh^{3+}, Ru^{4+}, Ir^{4+} possono sostituire Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, in modo che resta possibile spiegare la loro presenza nelle rocce basiche anche al difuori dei solfuri, che pure rappresentano il loro adunamento preferenziale. Mentre è possibile ammettere la presenza di Mg ed Al anche come dovuta a contaminazione da parte della matrice che racchiude l'argento, meno facile è stabilire la provenienza dello Sn che sappiamo essere caratteristico dei magmi acidi: è però teoricamente possibile, e nota, la sua presenza nei solfuri. Ma certamente la provenienza dell'iridio e degli altri metalli del gruppo del platino è da indicarsi nella Pirrotina e nella Pentlandite, minerali in cui sono preferenzialmente adunati, e che (BERTOLANI 1952) sono presenti tra i solfuri della miniera di Libiola; ad essi è del resto legata la presenza di Ni.

Posso pertanto concludere questa breve nota confermando, in pieno accordo con le conclusioni tratte nel precedente lavoro, la presenza di iridio nell'argento di Libiola. Ricordando poi che GOLDSCHMIDT e

PETERS (1932) danno per esso limiti di determinazione, impiegando uno spettrografo a reticolo, di 100 p.p.m., valore accettato da AHRENS e TAYLOR (1961), e considerando il rapporto tra la quantità di lamelle insolubili e quelle solubili in HNO_3, appare sufficientemente giustificata la valutazione allora fatta sul contenuto in iridio idoneo ad impartire alle lamelle insolubili le loro caratteristiche chimiche e fisiche.

Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Genova, 1964.

BIBLIOGRAFIA

AHRENS L.H., TAYLOR S.R. - 1961 - Spectrochemical Analysis. - Addison - Wesley. Reading (U.S.A.).

BERTOLANI M. - 1952 - I giacimenti cupriferi nelle ofioliti di Sestri Levante (Liguria). *Periodico di Mineralogia.* XXI.

BRODE W.R. - 1958 - Chemical Spectroscopy. - J. Wiley. New York.

CAROBBI G., PIERUCCINI R. - 1941 - Sopra i costituenti minori di alcune rocce sedimentarie di Passo delle Radici (Appennino Tosco-Emiliano). *Spectrochimica Acta* 2.

GALLI M. - 1959 - Sulla presenza di Argento nativo nella miniera di Libiola. *Ann. Mus. Civ. St. Nat. Genova.* LXXI.

GATTERER A. - 1951 - Grating spectrum of iron. - Specola Vaticana. Città del Vaticano.

— —, JUNKES J. - 1949 - Atlas der restlinien. Band III. Spektren seltener metalle und einiger metalloide. - Specola Vaticana. Città del Vaticano.

GOLDSCHMIDT V.M. - 1954 - Geochemistry. - Clarendon Press. Oxford.

— —, PETERS CL. - 1932 - Geochemistry of noble metals. *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen. Mat. Phys. Kl.* 2.

ISSEL A. - 1892 - Liguria Geologica. A. Donath. Genova.

MINGUZZI C. - 1947 - Dosatura spettrografica dell'oro in piriti italiani. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Pisa. Mem.* LIV.

MOENKE H. - 1962 - Spektralanalyse von Mineralien un Gesteinen. - Geest e Portig. Leipzig.

NODDACK I., NODDACK W. - 1930 - Die Häufigkeit der chemischen Elementen. *Naturwissenschaften.* 18.

— — 1931a - Die Geochemie des Rheniums. *Zeit. Physik Chem.* 154.

— — 1931b - Die Häufigkeit der Platinmetalle in der Erdrinde. *Zeit. Physik Chem.* Bodestein Festband.

RANKAMA K., SAHAMA TH. G. - 1955 - Geochemistry. University Chicago Press.

M.I.T. Wavelength Tables. John Wiley. New York.

SCHNEIDERHÖHN H., MORITZ H. - 1939 - Die oxydationszone im platinführenden sulfidpyroxenit des Bushvelds in Transvaal. *Zentr. Mineral. Geol.* A. 1.

RIASSUNTO

Vengono determinati mediante esame spettrografico gli elementi presenti nell'argento nativo della miniera di Libiola. Si determinano così i seguenti costituenti: Ag, Fe, Cu, Au, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Mg, Ni, Cr, Al, Sn.

Viene discusso il loro comportamento geochimico, e si conclude confermando la presenza dell'Iridio, determinata per altra via in precedente lavoro.

SUMMARY

Through spectrographic metods the following elements, contained in native silver from the Libiola mine, were determined: Ag, Fe, Cu, Au, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Mg, Ni, Cr, Al, Sn.

Their geochemical behaviour is discussed and it is concluded by confirming the presence of Iridium, already determined in another way in a previous paper.